Japanese Laid-Open Patent

Laid-Open Number: Sho 59-35488

Laid-Open Date: February 27, 1984

Application Number: Sho 57-146561

Application Date: August 24, 1982

Applicant: Semiconductor Energy Laboratory, Co., Ltd.

1. Title of the Invention
**SEMICONDUCTOR DEVICE**
2. Scope of Patent Claim

1. A semiconductor device including a substrate or a first electrode formed on the substrate, a non-single crystal semiconductor having at least one PIN junction on said electrode, and a second electrode on said semiconductor, characterized in that an intrinsic or substantially intrinsic semiconductor layer constituting said PIN junction contains at least oxygen having the impurity concentration of $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or less or carbon contaminated in the form of a cluster having the impurity concentration of $4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or less.

2. A semiconductor device as claimed in claim 1, wherein said intrinsic or substantially intrinsic semiconductor layer is made of silicon or germanium to which hydrogen or halogen element having a semi-amorphous or amorphous structure with lattice distortion.

3. A semiconductor device as claimed in claim 1, wherein a P-type semiconductor layer or N-type semiconductor layer contains oxygen having the concentration of $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or less.

4. A semiconductor device as claimed in claim 1, wherein a P-type semiconductor layer or N-type semiconductor layer is formed of a polycrystal semiconductor including a microcrystal a particle size of which is 30 to 150 Å or a fiber structure a crystal particle diameter of which is 150 to 400 Å.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a photoelectric conversion device having at least one PIN junction, said device fabricated by using a high purity gas for semiconductor fabrication whose concentration of carbon or oxygen is decreased to an extremely low level, and to a process for fabricating the same.

An object of the present invention is to provide a photoelectric conversion device comprising a substrate, optionally having thereon a first electrode, and a non-single crystal semiconductor layer having at least a PIN junction fabricated by depositing layers of a P-type, an I-type, and an N-type semiconductor. In an intrinsic or a substantially intrinsic semiconductor layer (i.e., a semiconductor layer into which a P-type or an N-type impurity is added either accidentally or intentionally at a concentration of from $1 \times 10^{14}$ to $5 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$) which gen rates photovoltaic f rce upon

- 2 -

irradiation of light in the photoelectric conversion device according to the present invention, it is an object to decrease the concentration of oxygen or carbon which induces the generation of recombination centers or which enhances the insulating characteristics to a super low level.

The object above is accomplished in the present invention by taking advantage of the molecular size of the reactive gas that is used in the device fabrication, for example, a gaseous silicide such as silane, polysilane, and silicon fluoride, or a gaseous germanium compound such as germane. More specifically, the reactive gases above have an effective molecular diameter of 4.8 Å or larger.

Accordingly, impurities having an effective molecular diameter (referred to simply hereinafter as "molecular diameter") of 4.5 Å or less, for instance, a gaseous oxide such as water ($H_2O$), gaseous carbon dioxide ($CO_2$), and gaseous oxygen ($O_2$); or a gaseous carbide such as methane ($CH_4$), ethane ($C_2H_6$), propane ($C_3H_8$), $CH_3OH$, and $C_6H_6$; can be adsorbed and separated from the reactive gas using a molecular sieve or a zeolite having an effective pore diameter in the range of from 2.9 to 4.65 Å.

The adsorption ability of the molecular sieve or the zeolite can be further enhanced to 50 times or more of its ordinary ability by cooling the adsorbent to a temperature in a range of from -100 °C to room temperature, preferably, in a range of from -70 to -20 °C.

In this manner, the initial intrinsic conversion efficiency of 6 to 8 % under an AM1 condition (100 mW/cm$^2$) of a non-single crystal semiconductor, particularly, of an amorphous semiconductor, can be increased to a range of from 11 to 14.5 %.

Particularly in the I-type layer, i.e., the active semiconductor layer, the concentration of oxygen is lowered from the conventional level in a range of from $2 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ to $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ to a range not higher than $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$, preferably to a range of from $1 \times 10^{16}$ to $1 \times 10^{14}$ cm$^{-3}$, and further lowering the concentration of carbon clusters to a level of $4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or lower, preferably, to a range of from $4 \times 10$ to $1 \times 10$ cm$^{-3}$. Carbon clusters as referred herein signifies cluster-like carbon atoms that are combined by a plurality of C-C bonds inside the semiconductor. In this manner, the density of recombination centers inside a semiconductor, for example, a silicon semiconductor, is successfully

- 3 -

lowered from the initial $1 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ to $1 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or lower, and preferably, to a range of from $5 \times 10^{14}$ to $1 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$.

Conventionally, inside a semiconductor, specifically a silicon semiconductor, oxygen atoms have been believed to locally form Si-O-Si bonds to impart insulating properties to the semiconductor. However, in case oxygen atoms aggregate into a cluster containing from several to several tens of atoms inside the semiconductor, the clusters then provide recombination centers for the electrons or holes. These recombination centers function as killers of the minority carriers which generate upon the irradiation of a light. It has been confirmed that this clearly occurs in a non-single crystal semiconductor fabricated by a plasma enhanced chemical vapor deposition process. Furthermore, the dangling bonds of oxygen have found to function as N-type donor centers. Thus, it has been found that a semi-amorphous (semi-crystalline) structure-sensitive non-single crystal semiconductor having lattice strain is readily rendered N type-conductive.

Accordingly, it is believed particularly important from an industrial point of view to fabricate a structure-sensitive intrinsic semiconductor from which oxygen atoms are substantially removed. The oxygen atoms are preferably present at a concentration as low as possible, because they provide the donor centers. Intrinsic semiconductors as referred herein signify those having a Fermi level at approximately the center of the band width.

Considering carbon atoms, furthermore, ethane and other hydrocarbon compounds expressed by $C_mH_n$ (where, $m \geq 2$) have found to directly intrude into the semiconductor to generate a plurality of recombination centers. These recombination centers decrease the life time of carriers, and particularly, that of the holes.

In the light of the aforementioned circumstances, the semiconductor device according to the present invention is characterized in that impurities are removed from the silicon semiconductor. The device according to the present invention is also characterized in that said semiconductor comprises silicon added therein hydrogen or oxygen atoms as the principal components, because hydrogen and oxygen atoms function to neutralize the recombination centers, and that a trivalent or pentavalent impurity is added at a concentration of from $10^{14}$ to $3 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ to shift the Fermi level of the resulting semiconductor.

In general, silane molecules are less than 5 Å (more specifically, from 4.8 to 5 Å) in effective molecular diameter. Germane molecules are about 6 Å in diameter. (Polysilane are further larger in effective molecular diameter.)

Considering a reactive gas comprising molecules having the smallest effective molecular diameter, i.e., silane (monosilane) molecules, for instance, the gas contains other impurities as listed in Table 1.

Table 1

|  | For Epitaxial | For Electronics |
|---|---|---|
| Purity (%) | 99.99 | 99.9 |
| Hydrogen (ppm) | 300 | 3,000 |
| Nitrogen | 5 | 50 |
| Oxygen | 0.1 | 1 |
| Argon | 10 | 50 |
| Helium | 10 | 50 |
| Methane | 5 | 50 |
| Ethane | 0.1 | 0.5 |
| Ethylene | 0.1 | 0.5 |
| Propane | 0.1 | 0.5 |
| Propylene | 0.1 | 0.5 |
| Chloride | 10 | 50 |
| Water | 3 | 5 |

In a practical process of epitaxial growth of a semiconductor, the concentration of oxides and nitrides is lowered to about 1/30 of the nominal value due to the segregation effect which occurs during the gas-solid reaction. Accordingly, a substantially intrinsic semiconductor having a resistivity of 100 $\Omega \cdot cm$ or higher can be obtained.

In case of employing plasma enhanced chemical vapor deposition in a temperature range of from 100 to 400 °C using glow discharge, however, a physical purification method taking advantage of the segregation can no longer be expected to take place.

It can be readily understood that in the case above using plasma enhanced chemical vapor deposition, the impurities enumerated in Table 1 are directly incorporated into the semiconductor. Oxygen, in particular, wholly reacts with silane to provide reaction products. A part of silane molecules, more specifically, from 1 to 5 % of the entire molecules, is activated (ionized) by the plasma reaction. Accordingly, it has been found that silane is condensed inside the thin film semiconductor at an extremly high concentration

of from $2 \times 10^{18}$ to $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$. This accounts for about 20 to 30 times the concentration of silane in gaseous state.

It is therefore found experimentally that it is extremely important to purify the reactive gas in the reaction apparatus before using it in plasma enhanced chemical vapor deposition process.

Thus, more specifically, it is particularly important in the I-type semiconductor layer according to the device of the present invention to decrease the concentration of oxygen and carbon clusters to $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or lower and to $4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or lower, respectively. The very object of the present invention is to purify the semiconductor.

The present invention is described in detail referring to the accompanying figures.

Fig. 1 shows the scheme of an apparatus for fabricating the semiconductor device according to the present invention.

Referring to Fig. 1, a reactor (1) is equipped with an external heating furnace (21), substrates (22), a pair of electrodes (3), (3), a high frequency generator (2) (for instance, a 13.56MHz or a 100KHz generator), another generator (17) for activating and decomposing the reactive gas, for instance, a 2.45GHz generator or any which produces a microwave 1 GHz or higher in frequency, and an attenuator (18).

The microwave thus generated was supplied from an outlet protected by a ceramic member (19) to the reactor (1) maintained at a pressure of from 0.001 to 10 Torr. The entire reactor is covered with a shield (20) to prevent jamming from occurring. The electric field which develops upon depositing the thin film semiconductor on the substrates (22) using a reactive gas is controlled to be in parallel with the surface of the substrate. Furthermore, the reactive gases are arranged in such a manner that they make a laminar flow in parallel with the surface of the substrates when they are introduced into the reaction furnace.

The reactive gas is introduced from an inlet (7) using a carrier gas, for example, gaseous hydrogen whose concentration of impurities such as oxygen and water is lowered to 1 ppb or less, and preferably, to 0.1 ppb or less. In case of forming a thin silicon film, a gaseous silicide, i.e., silane, is introduced from an inlet (4). At the same time, diborane diluted to a concentration of from 500 to 5,000 ppm using a P-typ impurity, hydrogen, as well as phosphine

- 6 -

diluted with hydrogen are introduced from inlets (5) and (6), respectively.

The reactive gases above are introduced into the reactive furnace at a predetermined rate each via pairs of gas purifiers (11) and (14), (12) and (15), and (13) and (16), respectively. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, or 4.5A have an effective pore diameter in a range of from 2.7 to 4.65 Å, and are provided on the inlet side for the reactive gas of each of the gas purifiers. More specifically, molecular sieve or zeolite 4A having an effective pore diameter in a range of from 3.5 to 4.3 Å is used. The molecular sieves or zeolite 4A are expressed by a molecular formula $Na(AlO_2)(SiO_2) \cdot 27 - 30H_2O$, and molecular sieves or zeolite 4.5A are expressed by $(K_4Zn_4)(AlO_2)(SiO_2) \cdot 27 - 30H_2O$. Furthermore, the gas passed through the molecular sieves or zeolite is passed through a deoxidizer, gas clean (GC-RX, manufactured by Nikka Seiko K.K.).

The chemical adsorptivity of the purifiers can be further increased by cooling them to a temperature in a range of from -70 °C to room temperature. For instance, the purifiers are cooled to -30 °C using electronic thermostat layers (8), (9), and (10). In case of hydrogen diluted phosphine, molecular sieves or zeolite 3A or 4A are used because the effective molecular diameter thereof are about 4.3 Å. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, and 4.5A are found all effective for silane and diborane.

For silane, molecular sieve or zeolite 4.5A is found particularly effective; in addition to oxygen which is apt to function as an N-type impurity, phosphine reduces the surface content to 0.01 ppb.

Evacuation is carried out using an evacuation system comprising a needle valve (25), a stop valve (24), a vacuum pump (23), and then through an outlet (26). The inner pressure of the reactor is thus maintained in a range of from 0.001 to 10 Torr, representatively, in a range of from 0.05 to 0.1 Torr.

Fig. 2 shows the characteristic curve of a semiconductor layer deposited using the apparatus illustrated in Fig. 1. A 1 μm thick thin film of a non-single crystal semiconductor is deposited on a substrate, e.g., a glass substrate, at a substrate temperature of 250 °C in a reactor the inside pressure of which was maintained at 0.1 Torr. The conductivity upon irradiation of light (AM1) and dark

conductivity in relation with the high frequency output are shown in the graph.

Referring to Fig. 2, the curve (29) shows the change in photoconductivity with that in high frequency output, and the curve (30) shows the dark conductivity. If silane is used as it is without purification, as described in the foregoing, the initial impurities that are present in the gas cylinder are delivered into the semiconductor layer. Those impurities, particularly oxygen or carbon, renders silicon amorphous. Thus, two curves (29) and (30) are shown in Fig. 2. More specifically, a photoconductivity of $10^{-3}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained at a high frequency output of from 20 to 30 W, however, the crystallinity of a part of the semiconductor is impaired at the same time. Thus, the resulting silicon is rendered semi-amorphous. This happens because oxygen atoms that are present as impurities in the semiconductor function as donor centers to impart the entire semiconductor N-type conductivity. Conclusively, an intrinsic semiconductor can be obtained by adding boron or any other impurity which imparts the opposite conductive type to the semiconductor at a concentration of from $1 \times 10^{17}$ to $3 \times 10^{17}$ $cm^{-3}$, or by controlling the high frequency output in a low region of from 1 to 5 W. However, either of means considerably lowers the photoconductivity to the order of from $10^{-5}$ to $10^{-4}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Instead of the conventional methods, the present invention employs a highly purified silane. More specifically, the silane gas for use in the present invention is sufficiently purified in gas purifiers (11) and (14) (Fig. 1). Moreover, gaseous silane is charged inside the gas cylinder after sufficiently purifying the gas.

As a result, photoconductivity curve (27) and dark conductivity curve (28) as shown in Fig. 2 are obtained for the thin film silicon according to the present invention.

The figure clearly reads that a high photoconductivity of $10^{-2}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained at low plasma discharge output of from 1 to 10 W, and that a low dark conductivity in a range of from $10^{-9}$ to $10^{-7}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained. That is, a sufficiently high activation energy as an intrinsic semiconductor is obtained, and that a Fermi level of about a $Eg/2^{+0.1}_{-0.2}$ eV is achieved.

The characteristics of the thin film silicon are studied in further detail. According to the results of X-ray diffraction, a poorly crystallized thin film is identified on the product obtained at a plasma discharge output of from 5 to

10 W. Assumably, a semi-amorphous semiconductor having an intermediate structure between amorphous structure and crystalline structure is formed in this case.

When an intrinsic semiconductor is fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition in a temperature range of from 100 to 300 °C, for instance, at 250 °C, impurities inside silane tend to be incorporated into the semiconductor at a concentration from 30 to 100 times as high as that of a semiconductor fabricated by a simple CVD process or epitaxial growth. Thus, it can be readily understood that the use of an ultrapure silane as the starting material is the key of the process. By employing such silane gases of ultra-high purity, a semiconductor with a low dark conductivity but with a high photoconductivity in a range of from $10^{-3}$ to $10^{-2}$ ( $\Omega \cdot cm)^{-1}$ can be obtained even when the product is obtained at a low plasma power output of from 2 to 10 W. The photoconductivity of the product thus fabricated according to the present invention is well comparable to that of a single crystal silicon, i.e., $10^{-2}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

The present invention is particularly advantageous in that the desired semiconductor is producible at such a low plasma power output. More specifically, in fabricating a PIN junction as in the process of the present invention by sequentially depositing the P-, I-, and N-type layers in this order, a mixed layer is apt to form at the boundary of the layers differing in conductive type if a high plasma power output is applied. More specifically, a distinct boundary is preferably formed between the layers differing in conductive type. Thus, if this is attempted by applying a high plasma power output in case of forming an I-type layer on a P-type layer, for instance, the sputtering effect of the discharge damages the P layer.

In case a microwave at a frequency of 2.45 GHz is applied, the deposition rate of the thin film is found to increase to about 3 to 5 times that for the case referring to Fig. 2. The characteristics of the resulting thin film semiconductor are the same, but the deposition rate is increased because the ionization ratio of the reactive gas can be increased by applying power at a higher frequency of 2.45 GHz. More specifically, in case of depositing a thin film by flowing silane at a rate of 30 cc/minute under a pressure of 0.1 Torr, for instance, the deposition rate is as low as 1 to 3 Å/second if a high frequency plasma alone is applied.

However, the deposition rate can be increased to a range of from 10 to 15 Å/second by simply adding the microwave at a frequency of 2.45 GHz.

Fig. 3 is a graph obtained through an experimentation to show how the gas purifier is effective in purifying silane.

Referring to the graph in Fig. 3, the abscissa shows the concentration of oxygen or carbon of the thin film. The concentration is determined by means of FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). The ordinate of the graph shows the electric conductivity in case light is irradiated to the film.

If both a deoxidizer (14) and zeolite (11) are used, curves (45) and (46) are obtained for the resulting product. Curve (45) shows the change in characteristics of the thin film semiconductor containing carbon at a concentration of $3 \times 10^{19}$ cm$^{-3}$ while varying the oxygen concentration by applying deoxidation, and curve (46) represents the characteristics which vary in accordance with the change of carbon concentration while setting the oxygen concentration at a constant value of $1 \times 10^{19}$ cm$^{-3}$. At any rate, the conductivity is found to be as low as to fall in a range of from $10^{-5}$ to $10^{-4}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ in case carbon and oxygen are incorporated in the thin film at a concentration of $10^{18}$ cm$^{-3}$ and $3 \times 10^{19}$ cm$^{-3}$, respectively. It can be seen that the presence of oxygen atoms in the film considerably lowers the conductivity.

Further referring to Fig. 3, the curves (41) and (42) are drawn using the carbon concentration and the oxygen concentration as the parameters, respectively. More specifically, the former and the latter curves are for the cases in which oxygen and carbon are incorporated at a concentration of $3 \times 10^{15}$ cm$^{-3}$ and $4 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$, respectively. A semiconductor having a photoconductivity in the order of $10^{-2}$ cm$^{-3}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ can be expected by controlling the concentration of oxygen and carbon to $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or lower (43) and $4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or lower (44), respectively. The conductivity is found to decrease by approximately one third every time the substrate temperature is lowered by 50 °C; more specifically, from 250 °C to 200 °C, and further to 150 °C.

To control the concentration of oxygen and carbon in the aforementioned values, it is particularly important to control the oxygen concentration in the starting silane to 0.03 ppm or lower. The oxygen concentration in silane can be further decreased to 0.01 ppm, and even to a level of 0.003 ppm by purifying silane in a temperature range of from -30 °C

to 0 °C. By setting the temperature of silane in the lower region above, the content of hydrocarbon $C_mH_n$ impurities can be reduced to 0.1 ppm, and furthermore to 0.01 ppm. The concentration of the impurities can be even more decreased to below the detection limit of a mass spectrometer by lowering the purification temperature to -100 °C. The concentration of oxygen and carbon can be increased respectively to $1 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or higher; i.e., a concentration well beyond the detection limit of an FTIR.

Such a high level of purification can be realized by controlling the total leak of the reaction system shown in Fig. 1 to $1 \times 10^{-10}$ cc/sec or lower, and preferably, to $1 \times 10^{-12}$ cc/sec or lower. Accordingly, the mechanism of the joints and the like in the system is also a key factor in achieving a high purity gaseous silane.

Referring to Fig. 4, a structure fabricated by using the fabrication apparatus in Fig. 1 is described. Referring to Fig. 4 (A), a transparent conductive film (33) is formed on a glass substrate (32), and a P-type silicon carbide ($Si_xC_{1-x}$; $0 < x < 1$, e.g., x = 0.8) or a P-type silicon semiconductor (34) is formed further thereon at a thickness of 100 Å. The entire system is then sufficiently evacuated using a cryo pump (45), and a purified silane is introduced therein to form an intrinsic semiconductor layer (31) to a thickness of 0.5 μm. After evacuating the entire system again, a 200 Å thick N-type semiconductor layer (31) is further deposited thereon using silane containing 1 % phosphine. Finally, aluminum film (36) is vacuum deposited in a known manner.

The high frequency power output in the process above is controlled to 5 W while maintaining the substrate temperature of 200 °C. A conversion efficiency of 10.3 % is obtained.

The characteristics of the glass substrate can be further ameliorated by fabricating a photoelectric conversion device of a PIN junction type as illustrated in Fig. 4 (B).

Referring to Fig. 4 (B), a 200 Å thick P-type semiconductor layer (34), a 0.5 μm thick I-type semiconductor layer (33), and a 150 Å thick fibrous structured N-type semiconductor polycrystalline semiconductor layer (35) are deposited on a stainless steel substrate (32) using the apparatus as shown in Fig. 1. An ITO (indium tin oxide containing from 10 % or less of tin oxide) film is vacuum deposited thereafter as a transparent conductive film (43). An

aluminum auxiliary electrode (36) is provided thereon to obtain the final structure.

For the structure thus implemented and illustrated in Fig. 4 (B), the characteristic curve for the conversion efficiency taking the oxygen concentration in the intrinsic semiconductor layer as the parameter is given in Fig. 5.

A conversion efficiency higher than 12 % is achieved under AM1 for an area of 1 cm$^2$ by controlling the oxygen concentration to $4 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or lower, and particularly, to $1 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or lower. Furthermore, a curve factor exceeding 0.7 is obtained. In case of short circuit current, especially, a maximum value of 20 mA/cm$^2$ is achieved. The open voltage is in a range of from 0.86 to 0.93 V. A considerable improvement in the characteristics is observed by lowering the oxygen concentration and thereby purifying silicon.

In case of the example above with reference to Fig. 4 (B), the device is fabricated at a low temperature in a range of from 200 to 250 °C by using a polycrystalline fiber-structured semiconductor as the N-type semiconductor layer. For detail of the process, reference can be made to Patent Application No. 57-087801 (filed on May 24, 1982 by the present inventor).

The present invention has been described in detail above by specifically referring to a photoelectric conversion device having a PIN junction. However, the device according to the present invention may have at least two junctions by sequentially forming the layers in the order of PINPIN....PIN. This is an important application of the present invention. Moreover, the resulting structure may be integrated on a substrate.

The description of the present invention above refers specifically to a case using silane, and particularly, monosilane, as the gaseous silicide. However, the present invention is also effective for a case using polysilane such as disilane, so long as the effective diameter is large enough to be separated by a molecular sieve. Accordingly, the present invention is useful in case SiF$_4$ is used, because the diameter of SiF$_4$ molecules is as large as 5 Å. In case of germanium, a non-single crystal semiconductor Si$_x$Ge$_{1-x}$ ($0 < x < 1$) fabricated by using germane (GeH$_4$) or pure Ge alone may be used for the I-type semiconductor layer of a PIN junction.

In the description above, a photoelectric conversion device comprising a single PIN junction is described. However,

- 12 -

the present invention is also effective for an insulated gate field effect semiconductor device having an NIN junction (i.e., a junction comprising, in this order, a source or drain, a channel forming region, and a source or drain) or a PIP junction, as well as for a transistor having an NIPIN or a PINIP junction.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a scheme of a plasma enhanced chemical vapor reactor for use in the fabrication of a semiconductor device according to the present invention.

Fig. 2 is a graph showing the electric characteristics of a semiconductor obtained according to the present invention and that of a conventional intrinsic semiconductor.

Fig. 3 is a graph showing the change of electric characteristics of a semiconductor obtained according to the gas purification method of the present invention.

Fig. 4 is a photoelectric conversion device according to the present invention.

Fig. 5 is a graph showing the characteristics of a photoelectric conversion device according to a scheme shown in Fig. 4 (B).

Applicant for the Patent :

Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.

Representative : Shunpei Yamazaki

- 13 -

## 6. CONTENTS OF AMENDMENTS

(1) Amend the entire specification as shown in an attachment.

(2) Amend Fig. 1 to incorporate reference numerals thereinto as shown in an attachment (written in red in a copy).

Amend Figs. 2, 3 and 5 as shown in an attachment.

Add Figs. 6 and 7 as shown in an attachment.

SPECIFICATION
1. Title of the Invenion
**SEMICONDUCTOR DEVICE**
2. Scope of Patent Claim

1. A semiconductor device including a substrate or a first electrode formed on the substrate, a non-single crystal semiconductor having at least one p-i-n junction on said electrode, and a second electrode on said semiconductor, characterized in that an intrinsic or substantially intrinsic semiconductor layer constituting said p-i-n junction contains at least oxygen having the impurity density of $5 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$ or less or carbon mixed in the form of a cluster having the impurity density of $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or less.

2. A semiconductor device as claimed in claim 1, wherein said intrinsic or substantially intrinsic semiconductor layer comprises a semiconductor which mainly contains silicon or germanium to which hydrogen or halogen element having a half-amorphous or amorphous structure with lattice distortion.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a photoelectric conversion device having at least one PIN junction, said device fabricated by using a high purity gas for semiconductor fabrication whose concentration of carbon or oxygen is decreased to an extremely low level, and to a process for fabricating the same.

An object of the present invention is to provide a photoelectric conversion device comprising a substrate, optionally having thereon a first electrode, and a non-single crystal semiconductor layer having at least a PIN junction fabricated by depositing layers of a P-type, an I-type, and an N-type semiconductor. In an intrinsic or a substantially intrinsic semiconductor layer (i.e., a semiconductor layer into which a P-type or an N-type impurity is added either

- 14 -

accidentally or intentionally at a concentration of from $1 \times 10^{14}$ to $5 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$) which generates photovoltaic force upon irradiation of light in the photoelectric conversion device according to the present invention, it is an object to decrease the concentration of oxygen or carbon which induces the generation of recombination centers or which enhances the insulating characteristics to a super low level.

The object above is accomplished in the present invention by taking advantage of the molecular size of the reactive gas that is used in the device fabrication, for example, a gaseous silicide such as silane, polysilane, and silicon fluoride, or a gaseous germanium compound such as germane. More specifically, the reactive gases above have an effective molecular diameter of 4.8 Å or larger.

Accordingly, impurities having an effective molecular diameter (referred to simply hereinafter as "molecular diameter") of 4.5 Å or less, for instance, a gaseous oxide such as water ($H_2O$), gaseous carbon dioxide ($CO_2$), and gaseous oxygen ($O_2$); or a gaseous carbide such as methane ($CH_4$), ethane ($C_2H_6$), propane ($C_3H_8$), $CH_3OH$, and $C_6H_6$; can be adsorbed and separated from the reactive gas using a molecular sieve or a zeolite having an effective pore diameter in the range of from 2.9 to 4.65 Å.

The adsorption ability of the molecular sieve or the zeolite can be further enhanced to 50 times or more of its ordinary ability by cooling the adsorbent to a temperature in a range of from -100 °C to room temperature, preferably, in a range of from -70 to -20 °C.

In this manner, the initial intrinsic conversion efficiency of 6 to 8 % under an AM1 condition (100 mW/cm$^2$) of a non-single crystal semiconductor, particularly, of an amorphous semiconductor, can be increased to a range of from 11 to 14.5 %.

Particularly in the I-type layer, i.e., the active semiconductor layer, the concentration of oxygen is lowered from the conventional level in a range of from $2 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$ to $4 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$ to a range not higher than $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$, preferably to a range of from $1 \times 10^{18}$ to $1 \times 10^{14}$ cm$^{-3}$, and further lowering the concentration of carbon clusters to a level of $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or lower, preferably, to a range of from $1 \times 10^{18}$ to $1 \times 10^{14}$ cm$^{-3}$. Carbon clusters as referred herein signifies cluster-like carbon atoms that are combined by a plurality of C-C bonds inside the semiconductor. In this

- 15 -

manner, the density of recombination centers inside a semiconductor, for example, a silicon semiconductor, is successfully lowered from the initial $1 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ to $1 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or lower, and preferably, to a range of from $5 \times 10^{14}$ to $1 \times 10^{16}$ cm$^{-3}$.

Conventionally, inside a semiconductor, specifically a silicon semiconductor, oxygen atoms have been believed to locally form Si-O-Si bonds to impart insulating properties to the semiconductor. However, in case oxygen atoms aggregate into a cluster containing from several to several tens of atoms inside the semiconductor, the clusters then provide recombination centers for the electrons or holes. These recombination centers function as killers of the minority carriers which generate upon the irradiation of a light. It has been confirmed that this clearly occurs in a non-single crystal semiconductor fabricated by a plasma enhanced chemical vapor deposition process. Furthermore, the dangling bonds of oxygen have found to function as N-type donor centers. Thus, it has been found that a semi-amorphous (semi-crystalline) structure-sensitive non-single crystal semiconductor having lattice strain is readily rendered N type-conductive.

Accordingly, it is believed particularly important from an industrial point of view to fabricate a structure-sensitive intrinsic semiconductor from which oxygen atoms are substantially removed. The oxygen atoms are preferably present at a concentration as low as possible, because they provide the donor centers. Intrinsic semiconductors as referred herein signify those having a Fermi level at approximately the center of the band width.

Considering carbon atoms, furthermore, ethane and other hydrocarbon compounds expressed by $C_mH_n$ (where, $m \geq 2$) have found to directly intrude into the semiconductor to generate a plurality of recombination centers. These recombination centers decrease the life time of carriers, and particularly, that of the holes.

In the light of the aforementioned circumstances, the semiconductor device according to the present invention is characterized in that impurities are removed from the silicon semiconductor. The device according to the present invention is also characterized in that said semiconductor comprises silicon added therein hydrogen or oxygen atoms as the principal components, because hydrogen and oxygen atoms function to neutralize the recombination centers, and that a trivalent or pentavalent impurity is added at a concentration

of from $10^{14}$ to $3 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ to shift the Fermi level of the resulting semiconductor.

In general, silane molecules are less than 5 Å (more specifically, from 4.8 to 5 Å) in effective molecular diameter. Germane molecules are about 6 Å in diameter. (Polysilane are further larger in effective molecular diameter.)

Considering a reactive gas comprising molecules having the smallest effective molecular diameter, i.e., silane (monosilane) molecules, for instance, the gas contains other impurities as listed in Table 1.

Table 1

|  | For Epitaxial | For Electronics |
|---|---|---|
| Purity (%) | 99.99 | 99.9 |
| Hydrogen (ppm) | 300 | 3,000 |
| Nitrogen | 5 | 50 |
| Oxygen | 0.1 | 1 |
| Argon | 10 | 50 |
| Helium | 10 | 50 |
| Methane | 5 | 50 |
| Ethane | 0.1 | 0.5 |
| Ethylene | 0.1 | 0.5 |
| Propane | 0.1 | 0.5 |
| Propylene | 0.1 | 0.5 |
| Chloride | 10 | 50 |
| Water | 3 | 5 |

In a practical process of epitaxial growth of a semiconductor, the concentration of oxides and nitrides is lowered to about 1/30 of the nominal value due to the segregation effect which occurs during the gas-solid reaction. Accordingly, a substantially intrinsic semiconductor having a resistivity of 100 Ω·cm or higher can be obtained.

In case of employing plasma enhanced chemical vapor deposition in a temperature range of from 100 to 400 °C using glow discharge, however, a physical purification method taking advantage of the segregation can no longer be expected to take place.

It can be readily understood that in the case above using plasma enhanced chemical vapor deposition, the impurities enumerated in Table 1 are directly incorporated into the semiconductor. Oxygen, in particular, wholly reacts with silane to provide reaction products. A part of silane molecules, more specifically, from 1 to 5 % of the entire molecules, is activated (ionized) by the plasma reaction.

- 17 -

Accordingly, it has been found that silane is condensed inside the thin film semiconductor at an extremely high concentration of from $2 \times 10^{18}$ to $4 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$. This accounts for about 20 to 30 times the concentration of silane in gaseous state.

It is therefore found experimentally that it is extremely important to purify the reactive gas in the reaction apparatus before using it in plasma enhanced chemical vapor deposition process.

Thus, more specifically, it is particularly important in the I-type semiconductor layer according to the device of the present invention to decrease the concentration of oxygen and carbon clusters to $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or lower and to $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or lower, respectively. The very object of the present invention is to purify the semiconductor.

The present invention is described in detail referring to the accompanying figures.

Fig. 1 shows the scheme of an apparatus for fabricating the semiconductor device according to the present invention.

Referring to Fig. 1, a reactor (1) (diameter of 35 mm Ø) is equipped with an external heating furnace (21), substrates (22), a pair of electrodes (3), (3), a high frequency generator (2) (for instance, a 13.56MHz or a 100KHz generator), another generator (17) for activating and decomposing the reactive gas, for instance, a 2.45GHz generator or any which produces a microwave 1 GHz or higher in frequency, and an attenuator (18).

The microwave thus generated was supplied from an outlet protected by a ceramic member (19) to the reactor (1) maintained at a pressure of from 0.001 to 10 Torr. The entire reactor is covered with a shield (20) to prevent jamming from occurring. The electric field which develops upon depositing the thin film semiconductor on the substrates (22) using a reactive gas is controlled to be in parallel with the surface of the substrate. Furthermore, the reactive gases are arranged in such a manner that they make a laminar flow in parallel with the surface of the substrates when they are introduced into the reaction furnace.

The reactive gas is introduced from an inlet (7) using a carrier gas, for example, gaseous hydrogen whose concentration of impurities such as oxygen and water is lowered to 1 ppb or less, and preferably, to 0.1 ppb or less. In case of forming a thin silicon film, a gaseous silicide, i.e., silane, is introduc d from an inlet (4). At the same

- 18 -

time, diborane diluted to a concentration of from 500 to 5,000 ppm using a P-type impurity, hydrogen, as well as phosphine diluted with hydrogen are introduced from inlets (5) and (6), respectively.

The reactive gases above are introduced into the reactive furnace at a predetermined rate each via pairs of gas purifiers (11), (14), (12), (15), (13), (16), respectively. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, or 4.5A have an effective pore diameter in a range of from 2.7 to 4.65 Å, and are provided on the inlet side for the reactive gas of each of the gas purifiers. More specifically, molecular sieve or zeolite 4A having an effective pore diameter in a range of from 3.5 to 4.3 Å is used. The molecular sieves or zeolite 4A are expressed by a molecular formula $Na(AlO_2)(SiO_2) \cdot 27 - 30H_2O$, and molecular sieves or zeolite 4.5A are expressed by $(K_4Zn_4)(AlO_2)(SiO_2) \cdot 27 - 30H_2O$. Thereafter, a gas clean for film oxygen (product name GC-RX) was coupled therewith. They are all made by Nikka Seiko K.K..

The chemical adsorptivity of the purifiers can be further increased by cooling them to a temperature in a range of from -70 °C to room temperature. For instance, the purifiers are cooled to -30 °C using electronic thermostat layers (8), (9), and (10). In case of hydrogen diluted phosphine, molecular sieves or zeolite 3A or 4A are used because the effective molecular diameter thereof are about 4.3 Å. Molecular sieves or zeolite 3A, 4A, and 4.5A are found all effective for silane and diborane.

In particular, it was effective that 4.5A is used for silane because of lowering the concentration of phosphine to 0.01 ppb or less except for oxygen which is an impurity that is liable to be made n-type in silane.

Evacuation is carried out using an evacuation system comprising a needle valve (25), a stop valve (24), a vacuum pump (23), and then through an outlet (26). The inner pressure of the reactor is thus maintained in a range of from 0.001 to 10 Torr, representatively, in a range of from 0.05 to 0.1 Torr.

Fig. 2 shows the characteristic curve of a semiconductor layer deposited using the apparatus illustrated in Fig. 1. A 1 μm thick thin film of a non-single crystal semiconductor is deposited on a substrate, e.g., a glass substrate, at a substrate temperature of 250 °C in a reactor the inside pressure of which was maintained at 0.1 Torr. The

- 19 -

conductivity upon irradiation of light (AM1) and dark conductivity in relation with the high frequency output are shown in the graph.

Referring to Fig. 2, the curve (29) shows the change in photoconductivity with that in high frequency output, and the curve (30) shows the dark conductivity. If silane is used as it is without purification, as described in the foregoing, the initial impurities that are present in the gas cylinder are delivered into the semiconductor layer. Those impurities, particularly oxygen or carbon, renders silicon amorphous. Thus, two curves (29) and (30) are shown in Fig. 2. More specifically, a photoconductivity of $10^{-3}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained at a high frequency output of from 20 to 30 W, however, the crystallinity of a part of the semiconductor is impaired at the same time. Thus, the resulting silicon is rendered semi-amorphous. This happens because oxygen atoms that are present as impurities in the semiconductor function as donor centers to impart the entire semiconductor N-type conductivity. Conclusively, an intrinsic semiconductor can be obtained by adding boron or any other impurity which imparts the opposite conductive type to the semiconductor at a concentration of from $1 \times 10^{17}$ to $3 \times 10^{17}$ $cm^{-3}$, or by controlling the high frequency output in a low region of from 1 to 5 W. However, either of means considerably lowers the photoconductivity to the order of from $10^{-6}$ to $10^{-5}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

Not in the above-mentioned conventional method, but in the present invention, the impurities, in particular, oxygen, water or hydrocarbon within silane are sufficiently removed after purification (11 and 14 in Fig. 1), and when the gas cylinder is to be filled with silane, filling is conducted with high purification.

As a result, photoconductivity curve (27) and dark conductivity curve (28) as shown in Fig. 2 are obtained for the thin film silicon according to the present invention.

The figure clearly reads that a high photoconductivity of $10^{-4}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained at low plasma discharge output of from 1 to 10 W, and that a low dark conductivity in a range of from $10^{-11}$ to $10^{-10}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ is obtained. That is, a sufficiently high activation energy as an intrinsic semiconductor is obtained, and that a Fermi level of about a $Eg/2^{+0.1}_{-0.2}$ eV is achieved.

The characteristics of the thin film silicon are studied in further detail. According to the results of X-ray diffraction, a poorly crystallized thin film is identified on

the product obtained at a plasma discharge output of from 5 to 10 W. Assumably, a semi-amorphous semiconductor having an intermediate structure between amorphous structure and crystalline structure is formed in this case.

When an intrinsic semiconductor is fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition in a temperature range of from 100 to 300 °C, for instance, at 250 °C, impurities inside silane tend to be incorporated into the semiconductor at a concentration from 30 to 100 times as high as that of a semiconductor fabricated by a simple CVD process or epitaxial growth. Thus, it can be readily understood that the use of an ultrapure silane as the starting material is the key of the process. By employing such silane gases of ultra-high purity, a semiconductor with a low dark conductivity but with a high photoconductivity in a range of from $10^{-3}$ to $10^{-2}$ ( $\Omega \cdot cm)^{-1}$ can be obtained even when the product is obtained at a low plasma power output of from 2 to 10 W. The photoconductivity of the product thus fabricated according to the present invention is well comparable to that of a single crystal silicon, i.e., $10^{-2}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$.

The present invention is particularly advantageous in that the desired semiconductor is producible at such a low plasma power output. More specifically, in fabricating a PIN junction as in the process of the present invention by sequentially depositing the P-, I-, and N-type layers in this order, a mixed layer is apt to form at the boundary of the layers differing in conductive type if a high plasma power output is applied. More specifically, a distinct boundary is preferably formed between the layers differing in conductive type. Thus, if this is attempted by applying a high plasma power output in case of forming an I-type layer on a P-type layer, for instance, the sputtering effect of the discharge damages the P layer.

In case a microwave at a frequency of 2.45 GHz is applied, the deposition rate of the thin film is found to increase to about 3 to 5 times that for the case referring to Fig. 2. The characteristics of the resulting thin film semiconductor are the same, but the deposition rate is increased because the ionization ratio of the reactive gas can be increased by applying power at a higher frequency of 2.45 GHz. More specifically, in case of depositing a thin film by flowing silane at a rate of 30 cc/minute under a pressure of 0.1 Torr, for instance, the deposition rate is as low as 1 to

3 Å/second if a high frequency plasma alone is applied. However, the deposition rate can be increased to a range of from 10 to 15 Å/second by simply adding the microwave at a frequency of 2.45 GHz.

Fig. 3 is a graph obtained through an experimentation to show how the gas purifier is effective in purifying silane.

Referring to the graph in Fig. 3, the abscissa shows the concentration of oxygen or carbon of the thin film. The concentration is determined by means of FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy). The ordinate of the graph shows the electric conductivity in case light is irradiated to the film.

In addition, the impurity concentration of $1 \times 10^{19}$ cm$^{-3}$ or less was measured by use of SIMS (3F type made CAMECA Corp.) for investigation. The correction of the absolute amount was conducted on the basis of ion intensity obtained by adding a specific amount (for example, $1 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$) of injection to amorphous silicon by the ion implantation and measuring the added amount through the SIMS.

If both a deoxidizer (14) and zeolite (11) are used, curves (45) and (46) are obtained for the resulting product. Curve (45) shows the change in characteristics of the thin film semiconductor containing carbon at a concentration of $3 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$ while varying the oxygen concentration by applying deoxidation, and curve (46) represents the characteristics which vary in accordance with the change of carbon concentration while setting the oxygen concentration at a constant value of $1 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$. At any rate, the conductivity is found to be as low as to fall in a range of from $10^{-5}$ to $10^{-6}$ $(\Omega \cdot cm)^{-1}$ in case carbon and oxygen are incorporated in the thin film at a concentration of $10^{20}$ cm$^{-3}$ and $3 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$, respectively. It can be seen that the presence of oxygen atoms in the film considerably lowers the conductivity.

Further referring to Fig. 3, the curves (41) and (42) are drawn using the carbon concentration and the oxygen concentration as the parameters, respectively. More specifically, the former and the latter curves are for the cases in which oxygen and carbon are incorporated at a concentration of $3 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ and $4 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$, respectively. The photoelectric conductivity having the order of $10^{-3}$ $(\Omega cm)^{-1}$ and the dark conductivity having the order of $10^{-10}$ $(\Omega cm)^{-1}$ can be expected by controlling the concentration of oxygen to $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or lower (43). The conductivity is found to decrease by approximately one third every time the substrate

temperature is lowered by 50 °C; more specifically, from 250 °C to 200 °C, and further to 150 °C.

For obtaining the oxygen and carbon densities, it is very important to contain oxygen (water) of 0.03 PPM or less within silane. In particular, when purification was made not at room temperature but at 0 to -30 °C, the impurity concentration of oxygen can be lowered to 0.01 PPM and 0.003 PPM. Also, the evacuate system is of a cryopump type so that the remaining water within the reactor is set to 0.1 PPM or less (arrival vacuum degree of $10^{-8}$ torr or less), thereby preventing inverse diffusion.

As a result, CmHn could be lowered to 0.1 PPM or less. Further, when using silane which was subjected to physical purification of liquefaction and gasification, measurement cannot be entirely performed through a mass analyzer. Also, the concentration of oxygen and hydrogen within the semiconductor formed are $5 \times 10^{18}$ and $4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ or less, respectively, and could exceed the detection limit for SlMS.

Of course, for obtaining the above-mentioned high purity, it is important to set the entire amount of leakage including the reactive furnace to $1 \times 10^{-10}$ cc/sec or less, preferably $1 \times 10^{-12}$ cc/sec or less. It is mentioned that a contrivance of a joint or the like is also important.

Referring to Fig. 4, a structure fabricated by using the fabrication apparatus in Fig. 1 is described. Referring to Fig. 4 (A), a transparent conductive film (33) is formed on a glass substrate (32), and a P-type silicon carbide ($Si_xC_{1-x}$; $0 < x < 1$, e.g., $x = 0.8$) or a P-type silicon semiconductor (34) is formed further thereon at a thickness of 100 Å. The entire system is then sufficiently evacuated using a cryo pump (45), and a purified silane is introduced therein to form an intrinsic semiconductor layer (31) to a thickness of 0.5 μm. After evacuating the entire system again, a 200 Å thick N-type semiconductor layer (31) is further deposited thereon using silane containing 1 % phosphine. Finally, aluminum film (36) is vacuum deposited in a known manner.

The high frequency power output in the process above is controlled to 5 W while maintaining the substrate temperature of 200 °C. A conversion efficiency of 10.3 % is obtained.

The characteristics of the glass substrate can be further ameliorated by fabricating a photoelectric conversion device of a PIN junction type as illustrated in Fig. 4 (B).

- 23 -

Referring to Fig. 4 (B), a 200 Å thick P-type semiconductor layer (34), a 0.5 μm thick I-type semiconductor layer (33), and a 150 Å thick fibrous structured N-type semiconductor polycrystalline semiconductor layer (35) are deposited on a stainless steel substrate (32) using the apparatus as shown in Fig. 1. An ITO (indium tin oxide containing from 10 % or less of tin oxide) film is vacuum deposited thereafter as a transparent conductive film (43). An aluminum auxiliary electrode (36) is provided thereon to obtain the final structure.

For the structure thus implemented and illustrated in Fig. 4 (B), the characteristic curve for the conversion efficiency taking the oxygen concentration in the intrinsic semiconductor layer as the parameter is given in Fig. 5.

A conversion efficiency(49) higher than 12 % is achieved under AM1 for an area of 1 cm² by controlling the oxygen concentration to $5 \times 10^{18}$ cm⁻³ or lower, and particularly, to $1 \times 10^{18}$ cm⁻³ or lower. Furthermore, a curve factor(48) exceeding 0.7 is obtained. In case of short circuit current(47), especially, a maximum value of 20 mA/cm² is achieved. The open voltage is in a range of from 0.86 to 0.93 V. A considerable improvement in the characteristics is observed by lowering the oxygen concentration and thereby purifying silicon.

In case of the example above with reference to Fig. 4 (B), the device is fabricated at a low temperature in a range of from 200 to 250 °C by using a polycrystalline fiber-structured semiconductor as the N-type semiconductor layer. For detail of the process, reference can be made to Patent Application No. 57-087801 (filed on May 24, 1982 by the present inventor).

Figs. 6 and 7 are graphs showing the evaluation of very important reliability characteristic when considering the reliability of the photoelectric conversion device.

The figures show a curve (50) in which the photon number to be added to a sample when measuring the constant energy spectral characteristic is set to $1 \times 10^{15}$/cm². The axis of ordinate represents the normalization quantum efficiency (efficiency) with a maximum point of "1". The light of AM1 (100 mW/cm²) is irradiated to that device for two hours. Thereafter, the photosensitive characteristic is changed as indicated by a curve (51), and it has been found that the characteristic is largely deteriorated and lowered by light of 350 to 500 nm. When it was subject d to heat

- 24 -

annealing process at 150 °C for two hours, the curve (51) changed to a curve (52). As a result, the characteristic exhibits that the curve is restored to the curve (50) at a short-wavelength light having 350 to 500 nm, but is not restored at a long-wavelength light having 600 to 800 nm. Therefore, a device was demanded which has the characteristic that is not deteriorated by the light irradiation and heat annealing process, that is, which is high in reliability without the Steabler Wronski effect.

Fig. 7 illustrates the characteristic of the photoelectric conversion device in the case where the average oxygen concentration within the I-type semiconductor is 5 x $10^{18}$ cm$^{-3}$.

When light irradiation (AM1) was conducted for two hours in correspondence with the curve (50) shown in Fig. 6, a curve (51) was obtained with the characteristic being slightly improved. When further conducting heat annealing process, the curve (52) was only slightly changed.

As a result, it has been found that the concentration of oxygen as the impurity within the I-type semiconductor layer is very important to stabilization of the characteristic (prevention of deterioration). In addition, it has been found that the deterioration is remarkably reduced when the concentration of oxygen is at least 5 x $10^{18}$ cm$^{-3}$. Further, as to the light irradiation effect (Steabler Wronski effect), higher reliability could be obtained by further reducing the concentration of oxygen. Moreover, as is apparent from Fig. 5, the conversion efficient (curve (49)) is improved. This enables the photoelectric transfer device to be produced. The device in which the center of recombination due to the dangling bond of oxygen in the I-type semiconductor layer is reduced, the diffusion length of holes is extended, and the width of a depletion is only 0.1 $\mu$ with the oxygen concentration of 1 x $10^{20}$ cm$^{-3}$, becomes 0.4 $\mu$ or more at the time of 5 x $10^{18}$ cm$^{-3}$ or less. Most preferably, in the case of dividing it wholly over the thickness thereof, the deice does not exhibit the deterioration at all.

As described above, according to the present invention, it has been found that the conversion efficient as the photoelectric conversion device is more improved as the density of oxygen or carbon, in particular, oxygen as the impurity is reduced, and also that the reliability is improved. Further, it has been found that the practical

oxygen impurity is $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ or less, more preferably $1 \times$ $10^{18}$ cm$^{-3}$ or less.

The present invention has been described in detail above by specifically referring to a photoelectric conversion device having a PIN junction. However, the device according to the present invention may have at least two junctions by sequentially forming the layers in the order of PINPIN....PIN. This is an important application of the present invention. Moreover, the resulting structure may be integrated on a substrate.

The description of the present invention above refers specifically to a case using silane, and particularly, monosilane, as the gaseous silicide. However, the present invention is also effective for a case using polysilane such as disilane, so long as the effective diameter is large enough to be separated by a molecular sieve. Accordingly, the present invention is useful in case SiF$_4$ is used, because the diameter of SiF$_4$ molecules is as large as 5 Å. In case of germanium, a non-single crystal semiconductor Si$_x$Ge$_{1-x}$ ($0 < x < 1$) fabricated by using germane (GeH$_4$) or pure Ge alone may be used for the I-type semiconductor layer of a PIN junction.

In the description above, a photoelectric conversion device comprising a single PIN junction is described. However, the present invention is also effective for an insulated gate field effect semiconductor device having an NIN junction (i.e., a junction comprising, in this order, a source or drain, a channel forming region, and a source or drain) or a PIP junction, as well as for a transistor having an NIPIN or a PINIP junction.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a scheme of a plasma enhanced chemical vapor reactor for use in the fabrication of a semiconductor device according to the present invention.

Fig. 2 is a graph showing the electric characteristics of a semiconductor obtained according to the present invention and that of a conventional intrinsic semiconductor.

Fig. 3 is a graph showing the change of electric characteristics of a semiconductor obtained according to the gas purification method of the present invention.

Fig. 4 is a photoelectric conversion device according to the present invention.

Fig. 5 is a graph showing the characteristics of a photoelectric conversion device according to a scheme shown in Fig. 4 (B).

Fig. 6 shows the constant energy spectral characteristic according to the conventional photoelectric conversion device.

Fig. 7 shows the constant energy spectral characteristic according to the photoelectric conversion device of the present invention.

Applicant for the Patent :
    Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.
Representative : Shunpei Yamazaki

�54 半導体装置

㉑特　　　願　昭57—146561
㉒出　　　願　昭57(1982) 8 月24日
⑫発　明　者　山崎舜平
　　　　　　　東京都世田谷区北烏山 7 丁目21

番21号株式会社半導体エネルギ
ー研究所内

�71 出 願 人　株式会社半導体エネルギー研究
所
東京都世田谷区北烏山 7 丁目21
番21号

明　　細　　書

1.発明の名称
　半導体装置
2.特許請求の範囲
　1.　基板または基板上の第1の電極と、該電極上にPIN接合を少なくとも1つ有する非単結晶半導体と、該半導体上の第2の電極とが設けられた半導体装置において、前記PIN接合を構成する真性または実質的に真性の半導体層は、少なくとも酸素を $5×10^{8}$ cm³以下の不純物濃度またはクラスタ状に混入した炭素は $4×10^{17}$ cm³以下の不純物濃度に含有したことを特徴とする半導体装置。

　2.　特許請求の範囲第1項において、真性または実質的に真性の半導体は、電子準位をする半非晶質または非晶質構造を有する水素またはハロゲン元素が添加された珪素またはゲルマニュームよりなることを特徴とする半導体装置。

　3.　特許請求の範囲第1項において、P型半導体層またはN型半導体層は、酸素が $5×10^{8}$ cm³以下の濃度に添加されたことを特徴とする半導体装置。

　4.　特許請求の範囲第1項において、PまたはN型半導体層は $30～150Å$ の粒径を有するマイクロクリスタルまたは $150～400Å$ の結晶粒径を有する繊維構造を有する多結晶半導体が用いられたことを特徴とする半導体装置。

3.発明の詳細な説明
　本発明は、酸素または炭素を低濃度にした超高純度の半導体創造用気体を用いて、PIN接合を少なくとも1つ有する光電変換装置およびその作製方法に関する。
　本発明は、基板または基板上の第1の電極と、該電極上にPIN接合を少なくとも1つ有する非

単結晶半導体層を、P型半導体層、I型半導体層およびN型半導体層を狹閉することにより設けた光電変換装置において、特に光照射により光起電力を発生する活性半導体層である真性または実質的に真性（PまたはN型用不純物が$1 \times 10^{4} \sim 5 \times 10^{7} cm^{3}$の濃度に人為的またはバックグラウンドレベルで混入した）半導体に対し、特に絶縁性の助長または再結合中心の発生をもたらす酸素または炭素を極低濃度にすることを目的としている。

本発明は、かかる目的のため、半導体用の反応性気体例えば珪化物気体であるシラン、ポリシラン、フツ化珪素、またゲルマニューム化物気体であるゲルマン等がその有効分子直径が$4.8 \AA$以上を有することを利用したものである。

即ち、有効穴径が$2.0 \sim 4.66 \AA$のモレキュラーシーブまたはゼオライトを利用して、$4.5 \AA$以下の有効分子直径（以下分子径という）を有する不純物である酸化物気体例えば水($H_2O$)、炭酸ガ

ス($CO_2$)、酸素($O_2$)、また炭化物気体例えばメタン($CH_4$)、エタン($C_2H_6$)、プロパン($C_3H_8$)、$C_2H_5OH$、$C_2H_4$等を吸着、除去することを目的としている。

さらにこの吸着力を助長するため、この化学吸着をする吸着材を室温〜-100℃好ましくは-20〜-70℃に冷却し、さらにその吸着能力を50倍以上高めることを目的としている。

かくして従来PIN接合を有する非単結晶半導体特にアモルフアス半導体がAM1($100mW/cm^2$)の条件下にて6〜8%の変換効率しか出なかつたものを、11〜14.5%にまで真性変換効率を高めることができた。

特にこの活性半導体層であるI層において、その酸素濃度を従来の$2 \sim 4 \times 10^{7} cm^{3}$より$5 \times 10^{7} cm^{3}$以下好ましくは$1 \times 10^{16} \sim 1 \times 10^{18} cm^{3}$にまで低め、さらに半導体中に0—0結合を多数有する、即ちクラスタ状に混入した炭素を$4 \times 10^{7} cm^{3}$好ましくは$4 \times 10 \sim 1 \times 10 cm^{3}$にまで下げることにより、半導体例えばシリコン半導体中の再結合中心の密度

を$1 \times 10^{6} cm^{3}$より$1 \times 10^{7} cm^{3}$以下好ましくは$5 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{11} cm^{3}$にまで下げるのに成功したことを特徴としている。

従来、酸素は半導体例えばシリコン半導体中にて局部的に Si—O—Si を構成し、絶縁性をのみ示すものとしていた。しかしシリコン中に酸素が数ケ〜十数ケ集合してクラスタを作ると、それは電子、ホールの再結合中心を作り、光照射によつて発生した少数キャリアのキラーとして作用してしまうことは、水素またはハロゲン元素が添加されたプラズマ気相法により得られた非単結晶半導体においてもきわめて顕著であることが判明した。また、酸素の不対結合手はN型のドナーセンタとしても作用してしまい、非単結晶半導体をアモルフアスより格子間を有する構造敏感性をもつた半結晶質（半結晶質）とするとN型化してしまうことがわかつた。

このため、かかるドナーセンタになる酸素を本質的に除去し、構造的に起伏れを有す真性

（フエルミレベルがバンド巾の $n/r + x/n$ ）の半導体を作ることは工業的応用を考える時きわめて重要であつた。

さらに炭素についても、エタン等の $C_mH_n$ (m≥2)においては、半導体中にそのまま混入し、再結合中心を多く発生させてしまい、キャリア特にホールのライフタイムの減少をもたらしてしまつた。

本発明は、かかる不純物を除去し、シリコン半導体中は酸素と再結合中心中和用に必要な水素または酸素を主成分とし、さらにフエルミレベルをシフトさせるためのIII個またはV個の不純物を$0.0^{7} \sim 5 \times 10^{7} cm^{3}$)添加したことを特徴としている。

従来シランは有効分子径を$6 \AA$程($4.0 \sim 6 \AA$)有し、またゲルマンは約$6 \AA$を有している。（ポリシラン等はさらに大きな有効分子径を有する）

しかし、例えば最も有効分子径の小さいシラン（モノシラン）において、その反応性気体中

に含有される不純物　　べると、表１の如くである。

### 表　１

|  | エピタキシアル用 | エレクトロニクス用 |
|---|---|---|
| 純度（%） | 99.99 | 99.9 |
| 水素(ppm) | 300 | 3000 |
| 窒素 | 5 | 50 |
| 酸素 | 0.1 | 1 |
| アルゴン | 10 | 50 |
| ヘリューム | 10 | 50 |
| メタン | 5 | 50 |
| エタン | 0.1 | 0.5 |
| エチレン | 0.1 | 0.5 |
| プロパン | 0.1 | 0.5 |
| プロピレン | 0.1 | 0.5 |
| 塩素化物 | 10 | 50 |
| 水 | 3 | 5 |

これらを通じて、特にこのエピタキシアル成長をさせる場合、気相－固相反応の際、酸化物および窒化物は偏折効果により、上記表１の約１/30に小さくなる。このため比抵抗100Ω以上の実質的真性の半導体を得ることができる。

しかし、100～400℃で行なわれるグロー放電を用いたプラズマ気相法においては、かかる物理精製である不純物の偏折効果を期待することはできない。

このため、表１の不純物はそのまま半導体中に混入し特に酸素については、すべてシランと反応し、反応生成物を作る。シラン自体については、プラズマ反応により活性化（イオン化）が１～6%であり、そのため実質的にガス状態よりもさらに約20～30倍に濃縮されて半導体膜中に混入してしまうことがわかった。

このため、反応性気体をプラズマ気相法用に用いる時、その反応装置において精製することがきわめて重要であることが実験的に判明した。

かくして、本発明においては、AM1にて変換効率を10%以上保証するために、そのI層中に酸素は5×10^16 cm^3以下とし、さらにクラスタ状に入した炭素においても、4×10^17 cm^3以下であることがきわめて重要である。かかる半導体の高純度化を本発明は目的としている。

以下に図面に従つて示す。

第１図は本発明の半導体装置の作製に用いられた製造装置の概要を示す。

図面において、反応炉(1)に対し、外部加熱炉(4)、基板(2)、一対をなす電極(3)、(5)、高周波発振器(2)（例えば13.56MHzまたは100KHz）、さらに反応性気体の活性化、分解を行なうため、10Hz以上の周波数のマイクロ波例えば2.450Hzの発振器(9)、アテニュエイターを有しているセラミックス(10)で保護された放出部より、0.001～10torrに保持された反応炉(1)へマイクロ波を放出させた。反応炉全体は電磁障害のないようにシールド(11)がなされ、反応性気体により基板

(3)上に半導体膜を形成させるに際し、電気エネルギの電界は、被形成面に平行に設けられている。また、反応性気体は被形成面に平行に層流を有するように配置されている。

反応性気体はキャリアガス例えば酸素、水の不純物は0.1PPbにまで下げた水素を(7)より導入させた。また、珪素膜を形成させようとする場合、珪化物気体であるシランを(4)より導入した。また、P型用不純物である水素により500～6000PPMに希釈されたジボランを(6)より、また同様に水素により希釈されたフォスヒンを(6)より導入した。

これら反応性気体は、ガス精製器(11)(14)、(15)(16)を介して反応炉に所定の流量導入させた。これらのガス精製器は、反応ガスの入口側に有効大径2.7～4.55Åの3Aまたは4Aまたは4.5A例えば4Aの有効大径3.8～4.5Åのモレキュラーシーブまたはゼオライトを用いた。このモレキュラーシーブまたはゼオライトはNa (A1O) (

SiO) 27〜30H₂O を 4A は示● また 4.5A は(K₄Zn₁)
(AlO)(SiO) 27〜30H₂O の分子式で示されるもの
を用いた。さらにこの後に、膜設素用のガスク
リーン（商品名　O-RX）ともに9化精工製を用
いた。

さらにこれらの精製器の化学設特性を向上さ
せるため、-70°〜室温、例えば -50°C に従十恒温
層(8),(9),(10)により冷却した。水素希沢されたフォ
スヒンについては、その有効分子径が約 4.3A を
有するため、3A または 4A を用いた。また、シ
ランまたはジボランに対しては、3A 4A 4.5A
のいずれもが適用可能であつた。

特にシランに対しては、その中にあつて N 化
しやすい不純物である酸素以外に、フオスヒン
がその表面を 0.01PPD まで下降する 4.5A を
用いることが特に有効であつた。

排気系はニードルバルブ(20)、ストップバルブ
(20)、真空ポンプ(23)をへて排気(24)させた。反応炉
内の圧力はニードルバルブ(24)により 0.001〜10

torr 代表的には●〜0.1torr に制御した。

第2図は第1図の結果によつて得られた特性
である。即ち、基板温度 250°C 反応炉内の圧力
0.1torr とした時、基板例えばガラス上に非単
結晶半導体層を 1μ の厚さに形成した場合の光
照射（AM1）$n_{4n_4}$ 暗時 $n_{dd4}$ である。

図面において、シランに対しかかる精製を行
なわない場合、前記した如くのボンベ内での不
純物がそのまま半導体層内に入り、特に酸素ま
たは炭素はシリコンを非晶質化する効果がある。
このため、光伝導度(29)、暗伝導度(30)を得た。
即ち、図面において 20〜30W の高周波出力にお
いて、光伝導度は $10^{-7}$ (Ωcm)$^{-1}$ を有するが、同時に
この時半導体が一部欠半性を有する非晶質化す
る。このためこの半導体中の不純物である酸素
がドナーセンターとなり、N型化してしまう。
結果として、真性半導体として用いんとする場
合は、逆の不純物であるホウ素を $10^{-15}$〜$10^{17}$ cm$^{-3}$
の設度に添加するか、または 1〜6W の低い高周

波出力に しなければならない。しかしこれらはい
ずれにおいても、光電気伝導度を $10^{-7}$〜$10^{-6}$ (Ωcm)$^{-1}$
のオーダーにまで下げてしまう。

かかる従来の方法ではなく、本発明はシラン
中の不純物を精製後（第1図(13)(14)）で十分除去
するとともに、ボンベにシランを充填するに際
しても、十分なる精製をして充填したものであ
る。

かくすることにより、第2図において光照射
伝導度(29)、暗伝導度(30)を得ることができた。

この図面より明らかな如く、光伝導度がプラ
ズマ放電出力が 1〜10W において $10^{-5}$ (Ωcm)$^{-1}$ と大き
く、加えて暗伝導度が $10^{-7}$〜$10^{-9}$ (Ωcm)$^{-1}$ と小さい。
即ち、真性半導体としての活性化エネルギは十
分大きく、フェルミレベルも $n_i$ や $E_C/2 \pm 0.1$ eV を
有せしめることができた。

さらにこの特性を調べてみたところ、(結晶性)
低において弱い結晶化が 6〜10W で得られる被照
射においてもみられ、これらはアモルファス構

造と結晶化構造の中間構造のセミアモルファス
（半非晶質）半導体といえるものであつた。

即ち、真性半導体をプラズマ気相法により 100
〜300°C 例えば 250°C で得ようとすると、その時
このシラン中の不純物が単なる CVD またはエピ
タキシアル成長に比べて 30〜100 倍もの速度に
入りやすい。そのため、これらの不純物の
混入を可能なかぎり少なくした超高純度シラン
を用いることはきわめて重要である。かくして
2〜10W の低いプラズマ出力においても、暗伝導
度が小さく、かつ光伝導度は単結晶の $10^{-4}$ (Ωcm)$^{-1}$
と同一レベルの $10^{-5}$〜$10^{-6}$ (Ωcm)$^{-1}$ の値を得ることが
できた。

特にかかる低い高周波出力で得られることは
本発明の如く PIN 接合を順次 I層,I層,I層と積
層するに際し、その境界領域を面として明確に
するため、即ち I層上に I層を積層する際、そ
の前層放電(14)のスパッタ効果(15)により、下地 I層を
たたき、混  層を作つてしまうことを防ぐこと

ができ、きわめて重要である。

さらに第2図において、2.45GHz のマイクロ波を加えると、反応性気体のイオン化率を高めるため、その特性は同様であったが、被膜の成長速度が約3～5倍に増し、大きくすることができた。例えばシランを300cc/分、0.1torr で導入し、高周波プラズマのみでは 1～3Å／秒と低かったが、この場合は 10～15Å／秒と高速成長させることができた。

第3図は本発明のシランの精製に関し、ガス精製器の有効性を確認する実験をしたものである。

図面において、横軸は酸素または炭素の被膜中の濃度を示し、これはFTIR（フーリエ変換方式の赤外線吸収スペクトル）で調べたものであり、たて軸は光照射時の電気伝導度を示す。

シラン系に反酸素精製器(14)、ゼオライト(11)をともに用いた場合、曲線(45),(46)が得られる。曲線(45)は炭素濃度が 3×10$^{17}$cm$^{-3}$ 混入した時の酸

素化を行なった時の酸素濃度をパラメータとした時の特性であり、また曲線(46)は酸素濃度 1×10$^{17}$cm$^{-3}$ における炭素濃度をパラメータとして得た特性である。いずれにしても酸素、酸素の 10$^{17}$cm$^{-3}$、3×10$^{17}$cm$^{-3}$ 混入した場合、伝導度は 10$^{-5}$ ～10$^{-6}$(Ωcm)$^{-1}$ しかなく、真酸素の混入が伝導度の低下をもたらす要因であることがわかる。

さらに図面については、曲線(41),(42)は酸素濃度 3×10$^{17}$cm$^{-3}$、炭素濃度 4×10$^{17}$cm$^{-3}$ を含有したものであって、それぞれ炭素濃度、酸素濃度をパラメータとして示している。即ち特に酸素を 3×10$^{17}$cm$^{-3}$ 以下(43)、炭素を 4×10$^{17}$cm$^{-3}$ 以下(44)とすることにより、光電気伝導度は 10$^{-4}$(Ωcm)$^{-1}$ を期待することができる。基板の温度を 250℃ より 200 ℃、150℃ と下げると約1/3 ずつその伝導度は低くなった。

これらの酸素、炭素濃度とするには、シラン中に酸素を 0.03PPM 以下にすることがきわめて重要であり、特に精製を上記室温ではなく、0℃

～-30℃ とすると、酸素不純物濃度は 0.01PPM、0.003PPM にまで下げることができる。また、OH$_2$O は 0.1PPM、0.01PPM にまで下げることができた。さらに -100℃ にすると、もはや分析器にて全く測定不可能である。また形成された半導体層中の酸素、炭素濃度も、1×10$^{17}$cm$^{-3}$ 以上となり、FTIR の検出限界をこえることができた。

もちろん以上の如き高純度とするには、第1図に示された反応系においても、その全体のリーク量は 1×10$^{-7}$cc/sec 以下、好ましくは 1×10$^{-8}$cc/sec 以下とすることが重要であり、ジョイント等の材料も重要であることを付記する。

第4図は第1図の製造装置を用いて形成したもので、図面(A)はガラス基板(30)上に透明導電膜(33)、さらにP型炭化珪素(Si$_{1-x}$C$_x$ 0＜x＜1)（例えば x=0.4）またはP型珪素半導体(34)により 100Å の厚さに形成した。さらにこの後、この反応系をクライオポンプ(49)にて十分真空引をした後、精製したシランにより真性半導体層

を 0.5μ の厚さに(31)として形成した。さらに再び真空引をしてN型半導体層(32)をシランにフォスヒンを 1% の濃度に混入して 200Å の厚さに形成した。この後、スズのアルミニューム(35)を真空蒸着して設けたものである。

高周波出力は 5W、基板温度 200℃ とした。すると変換効率を 10.3% を得ることができた。

このガラス基板の特性をさらに改良するため第4図(B)構造の PIN 接合型光電変換装置を作製した。

図面において、ステンレス基板(33)上にP型半導体層(34) I型半導体層(35) N型の積層構造を有する多結晶半導体層(36)を第1図の装置により、それぞれ 300Å、0.7μ、150Å の厚さに形成した。さらに透明導電膜(43)を ITO（酸化インジューム（酸化スズ 0～10%）を真空蒸着し、アルミニュームの補助電極(50)を設けた。

以上の第4図(B)の構造において、真性半導体層に混入した酸素濃度をパラメータとしたその

光電変換装置の変換●●●性を第5図に示す。

酸素濃度が $4 \times 10^{18}$ cm 以下特に $1 \times 10^{18}$ cm 以下 ~~特に $1 \times 10^{18}$ cm 以下~~になると、その変換効率は AM1にて 1cm の面積にて 12% をこえることができた。また1の曲線曲率も 0.7 をこえ、また特に短絡電流も最高 30mA/cm を得ることができるようになつた。開放電圧は 0.86～0.93V であつた。やはり酸素濃度が小さくなり、シリコンをよりシリコンらしく作ることにより大きな特性向上がみられた。

第4図(ハ)の実施例において、N型半導体層を横維構造を有する多結晶半導体とし、それを 200～250℃ の低温で作ることに関しては、本発明人の出願になる特許願 ....... (.....) に示されている。

以上の説明において、PIN 接合を1つ有する光電変換装置を示したが、これを重ねて PINPIN ....PIN 接合と少なくとも2接合あらしめることとも本発明の応用として重要であり、またこれ

らを基板上に●●●化してもよい。

また、これまでの説明においては珪化物気体としてシラン特にモノシランを示した。しかしジシラン 等のポリシランに対しても、本発明はその有効粒径が大きいことによりそれらを適用することが可能であり、また、$SiF_4$ に関しては同様にその分子径が 5Å と大きいため有効である。またゲルマニユームに関しては、ゲルマン ($GeH_4$) を用い非単結晶半導体として $Si_xGe_{1-x}$ ($0<x<1$) または Ge のみを PIN 接合が有する I 型半導体層に用いることも可能である。

以上の説明においては、PIN 接合を1つ有する光電変換装置を主として説明した。しかし半導体層が NI または PI 接合を少なくとも1つ有する即ち N (ソース または ドレイン) - I (チャネル形成領域) N (ドレイン または ソース)、PIP 接合を有する絶縁ゲイト型電界効果半導体装置、または NIPIN、PINIP 接合を有するトランジスタに対しても本発明はきわめて有効である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の半導体装置作製用のプラズマ気相反応炉の概要を示す。

第2図は本発明 を従来の真性半導体の電気特性を示す。

第3図は本発明のガス精製方法によつて得られた電気特性の変化を示す。

第4図は本発明の光電変換装置を示す。

第5図は第4図(ハ)によつて得られた光電変換装置の特性を示す。

特許出願人
株式会社半導体エネルギー研究所
代表者 山崎舜平

第1図



第2図



第3図



第4図
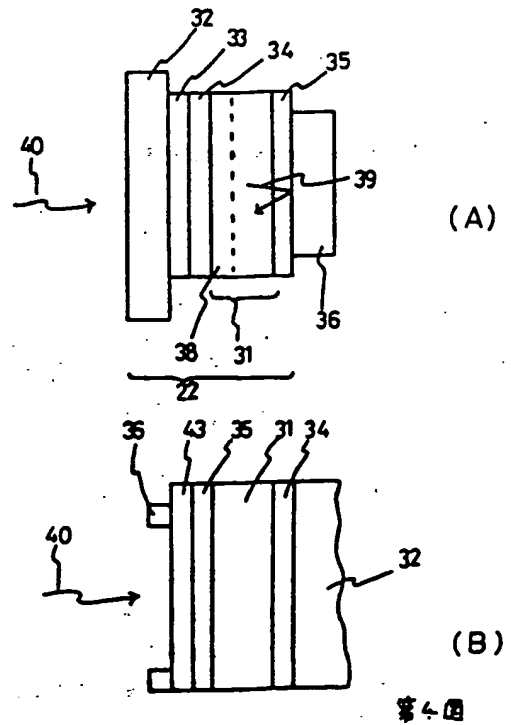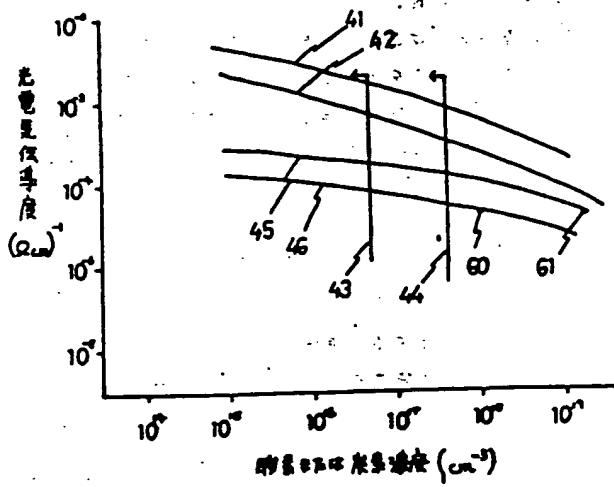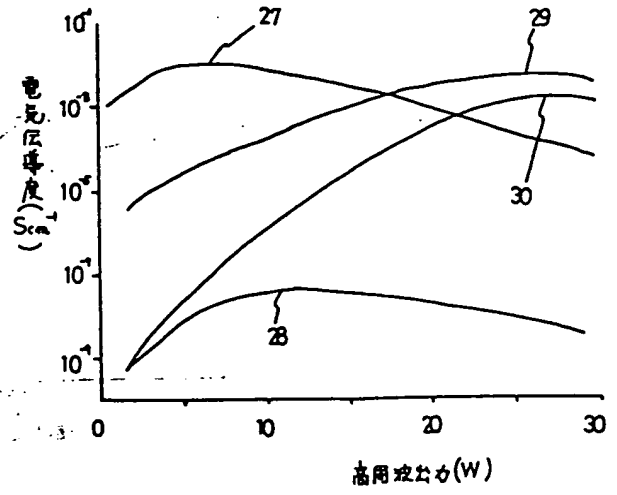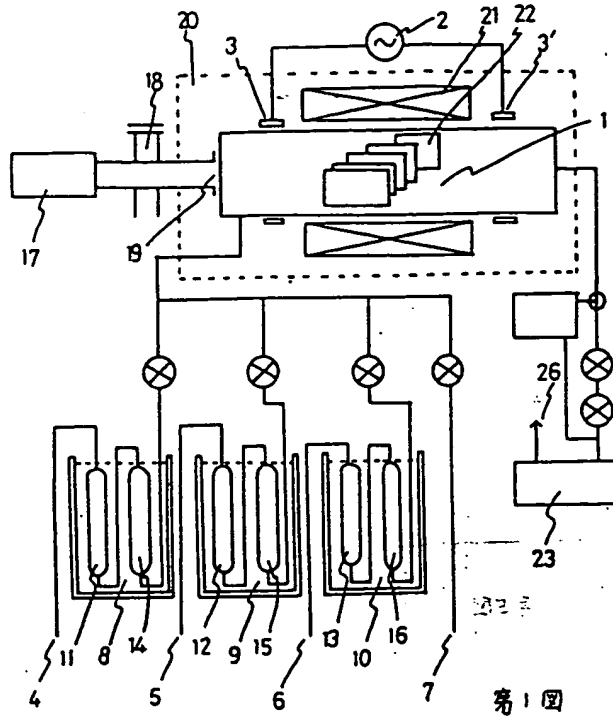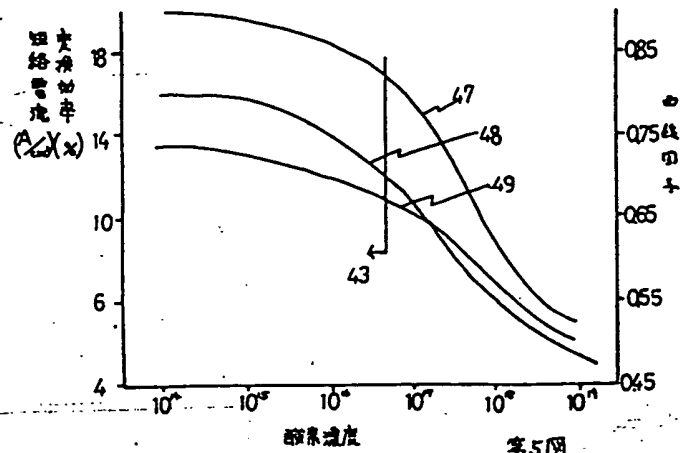
第5図

---

**手続補正書（自発）**

昭和58年8月8日

特許庁長官　殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第146561号

2. 発明の名称

半導体装置

3. 補正をする者

事件との関係　特許出願人

住所　東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号

名称　株式会社半導体エネルギー研究所

代表者　山　崎　舜　平

4. 補正の対象

明細書全文および図面

5. 補正の内容

（1）明細書全文を別紙のごとく補正する。

（2）第1図を別紙のごとく番号を押入し、補正
する。（コピーしたもに朱書）

第2図、第3図、第5図を別紙のごとく補
正する。

第6図、第7図を別紙のごとく押入する。

---

**明　細　書**

1. 発明の名称

半導体装置

2. 特許請求の範囲

1. 基板または基板上の第1の電極と、該電極上
にPIN接合を少なくとも1つ有する非単結品
半導体と、該半導体上の第2の電極とが設け
られた半導体装置において、前記PIN接合を
構成する真性または実質的に真性の半導体層
は、少なくとも酸素を $5 \times 10^{8}$ $cm^{-3}$ 以下の不
純物濃度またはクラスタ状に混入した炭素を
$4 \times 10^{8}$ $cm^{-3}$ 以下の不純物濃度に含有したこ
とを特徴とする半導体装置。

2. 特許請求の範囲第1項において、真性または
実質的に真性の半導体は、格子歪を有する半
非晶質または非晶質構造を有する水素または
ハロゲン元素が添加された珪素またはゲルマ
ニュームを主成分とした半導体よりなること
を特徴とする半導体装置。

3. 発明　詳細な説明

リシラン等はさらに大き　　　分子径を有する）

しかし、例えば最も有効分子径の小さいシラン（モノシラン）において、その反応性気体中に含有される不純物を調べると、表1のごとくである。

表　　　　　1

| | エピタキシァル用 | エレクトロニクス用 |
|---|---|---|
| 純度（％） | 99.99 | 99.9 |
| 水素（PPM） | 300 | 3000 |
| 窒素 | 5 | 50 |
| 酸素 | 0.1 | 1 |
| アルゴン | 10 | 50 |
| ヘリューム | 10 | 50 |
| メタン | 5 | 50 |
| エタン | 0.1 | 0.5 |
| エチレン | 0.1 | 0.5 |
| プロパン | 0.1 | 0.5 |
| プロピレン | 0.1 | 0.5 |
| 塩素化物 | 10 | 50 |
| 水 | 3 | 5 |

これらを用べ　　　にこのエピタキシァル成長をさせる場合、気相一固相反応の際、酸化物および窒化物は偏折効果により、上記表1の約30分の1に小さくなる。このため比抵抗100 Ωcm以上の実質的真性の半導体を得ることができる。

しかし、100 〜400 ℃で行われるグロー放電を用いたプラズマ気相法においては、かかる物理精製である不純物の偏折効果を期待することはできない。

このため、表1の示す不純物はそのまま半導体中に混入してしまい、特に酸素および水については、すべてシランと反応し、反応生成物の酸化珪素を作る。シラン自体については、プラズマ反応により活性化（イオン化）が1〜5％であり、そのため実質的にガス状態よりもさらに約20〜30倍に濃縮されて半導体膜中に2〜4×10$^{20}$cm$^{-3}$もの濃度になって混入してしまうことがわかった。

このため、反応性気体をプラズマ気相法用に用いる時、その反応装置において精製することがきわめて重要であることが実験的に判明した。

かくして、本発明においては、AM1 にて変換効率を10％以上保証するために、その1層中に酸素は5×10$^{19}$cm$^{-3}$以下とし、さらにクラスタ状に混入した炭素においても、4×10$^{19}$cm$^{-3}$以下好ましくは1×10$^{18}$cm$^{-3}$以下であることがきわめて重要である。かかる半導体の高純度化を本発明は目的としている。

以下に図面に従って示す。

第1図は本発明の半導体装置の作製に用いられた製造装置の概要を示す。

図面において、反応炉（1）（直径35cmφ）に対し、外部加熱炉（21）、基板（22）、一対をなす電極（3）（3）、高周波発振器（2）（例えば13.56MHzまたは100KHz）、さらに反応性気体の活性化、分解を行うための1GHz以上の周波数のマイクロ波例えば2.45GHz の発振器（17）、アテニュエイター（18）を有している。

セラミックス（19）で保護された放出部から、0.001 〜10torrに保持された反応炉（1）へマイクロ波を放出させた。反応炉全体は電波障害のな

いようにシールド（20）がなされ、反応性気体により基板（22）上に半導体膜を形成させるに際し、電気エネルギの電界は、被形成面に平行に層流を有するように配置されている。

反応性気体はキャリアガス例えば酸素、水の不純物は1ppb以下好ましくは0.1ppbにまで下げた水素を（7）より導入させた。また、珪素膜を形成させようとする場合、珪化物気体であるシランを（4）より導入した。また、P型用不純物である水素により500 〜5000PPMに稀釈されたフォスヒンを（6）より導入した。

これら反応性気体は、ガス精製器（11）（14）（12）、（15）（13）（16）を介して反応炉に所定の流量導入させた。これらのガス精製器は、反応ガスの入り口側に有効次径2.7 〜4.65Åの3A、4A、または4.5A例えば4A　　動次径3.5 〜4.3 Å モレキュラーシーブまたはゼオライトを用いて構成した。このモレキュラーシーブまたはゼオライトは、Na（AlO₂）（SiO₂） 27〜30H₂ を4 Aは示し、また4.5 Aは（K$_4$Zn$_4$）（AlO₂）（SiO₂） 27〜30H₂Oの分子式

で示されるものを用いた。さらにこの後に、脱酸素用のガスリーン（商品名GC—RX）を連結した。これらはともに日化招工製を用いた。

さらにこれらの精製器の化学吸着性を向上させるため、-70 ℃～室温、例えば-30 ℃に電子恒温層（8）（9）（10）により冷却した。水素希訳されたフォスヒンについては、その有効分子径が約4.3Åを有するため、3Aまたは4Aを用いた。またシランまたはジシランに対しては、3A、4A、4.5Aのいずれもが適応可能であった。

特にシランに対しては、その中にあってN化しやすい不純物である酸素以外に、フォスヒンがその濃度を0.01ppb以下（5×10$^m$ cm$^{-3}$以下）にまで下げるため、4.5Aを用いることが特に有効であった。

排気系はニードルバルブ（25）、ストップバルブ（24）、真空ポンプ（23）を経て排気（26）させた。

反応炉内の圧力はニードルバルブ（25）により0.001 ～10torr代表的には0.05～0.1torrに制御した。

れらはいずれにおいても、曲線（29）より明らかなごとく、光伝導度を10$^{-?}$～10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$のオーダにまで下げてしまう。

かかる従来の方法ではなく、本発明はシラン中の不純物特に酸素、水または炭化水素を精製（第1図（11）（14））して十分除去するとともに、ボンベにシランを充填するに際しても、十分なる精製をして充填したものである。

かくのごとく水を含む酸素を精製除去することにより、第2図において光照射伝導度（27）、暗伝導度（28）を得ることができた。

この図面より明らかなごとく、光伝導度がプラズマ放電出力が1 ～10Wの低いプラズマエネルギの領域において、10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$以上と大きく、加えて暗伝導度が10$^{-?}$～10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$と小さい。

即ち、真性半導体として 活性エネルギは十分大きく、フェルミレベルもほぼEc／2-03 eVを有せしめることができた。

さらにこ 性を調べてみたところ、X線回折像において弱い結晶化が5～10Wで得られる被膜

第2図は第 結果によって得られた特性である。即ち、基板温度250 ℃、反応炉内の圧力0.1torrとした時、基板例えばガラス上に非 結晶半導体層を1 μの厚さに形成した場合の光照射（AM1）伝導度、暗伝導度である。

図面において、シランに対しかかる精製を行わない場合、前記した如くのボンベ内での不純物がそのまま半導体層内に入り、特に酸素または炭素はシリコンを非晶質化する作用効果がある。

このため、光伝導度の曲線（29）、暗伝導度の曲線（30）を得た。即ち、図面において20～30Wの高周波出力において、光伝導度は10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$のオーダを有するが、同時にこの時半導体が一部秩序性を有する半非晶質化する。このためこの半導体中の不純物である酸素がドナーセンタとなり、N型化して、暗伝導度（30）も10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$のオーダになってしまう。結果として、真性半導体として用いんとする場合は、逆の不純物であるホウ素を1～3×10$^{n}$ cm$^{-3}$の濃度に添加するか、または1～5Wの低出力にしなければならない。しかしこ

の一部においてみられ、これらはアモルファス構造と結晶化構造の中間構造のセミアモルファス（半非晶質）半導体といえるものであった。

即ち、真性半導体をプラズマ気相法により100～300 ℃例えば250 ℃で得ようとすると、その時このシラン中の不純物が単なるCVDまたはエピタキシャル成長に比べて30～100 倍もの濃度に入りやすい。そのため、出発材料中の不純物の混入を可能なかぎり少なくした超高純度シランを用いることはきわめて重要である。かくして2 ～10Wの低い出力においても、暗伝導度が小さく、かつ光伝導度は単結晶の10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$に近い10$^{-?}$～10$^{-?}$（Ωcm)$^{-1}$の値を得ることができた。

特にかかる低い高周波出力で得られることは、本発明のごとくPIN接合を漸次P層、I層、N層と積層するに際し、その境界領域を面として明確にするため、即ちP層上にI層を積層する際、その放電 P層をスパッタ（損傷）する効果により下地P層を叩き、接合用をも 界面PI接合界面ってしまうことを防ぐことができ、きわめて重

照である。

さらに第2図において、2.45GHz のマイクロ波を加えると、反応性気体のイオン化率を高めるため、その特性は同様であったが、被膜の成長速度が約3～5倍に増し、大きくすることができた。

例えばシランを30cc／分、0.1torr で導入し、高周波プラズマのみでは1～3Å／秒と低かったが、この場合は10～15Å／秒と高速成長させることができた。

第3図は本発明のシランの精製に関し、ガス精製器の有効性を確認する実験をしたものである。

図面において、横軸は酸素または炭素の被膜中の濃度を示し、これはFTIR（フーリエ変換方式の赤外線吸収スペクトル）で調べたものであり、縦軸は光照射時の電気伝導度を示す。

さらに $1 \times 10^{8}$ cm$^{-3}$ 以下の不純物濃度に関しては、SIMS（カメカ社製3F型）を用いて測定をして調べた。その絶対量の補正は非晶質シリコンにイオン注入法により特定の注入量（例えば $1 \times 10^{8}$ cm$^{-3}$）を添加し、これをSIMSにて測定し、そのイ

オン強度により作成した。

シラン系に脱酸素精製器（14）、ゼオライト（11）をともに用いた場合、曲線（45），（46）が得られる。

曲線（45）は炭素濃度が $3 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$ 混入した時の脱酸素化を行った時の酸素濃度をパラメータとした際の特性であり、また曲線（46）は酸素濃度 $1 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$（60），$3 \times 10^{20}$ cm$^{-3}$（61）混入した場合、伝導度は $10^{-7}$ ～ $10^{-5}$（Ωcm）$^{-1}$ しかなく、特に酸素の混入が伝導度の低下をもたらす要因であることがわかる。

さらに図面については、曲線（41），（42）は酸素濃度 $3 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$、炭素濃度は $4 \times 10^{15}$ cm$^{-3}$ を含有したものであって、それぞれ炭素濃度、酸素濃度をパラメータとして示している。即ち特に酸素を $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$ 以下（43）とすることにより、光電気伝導度は $10^{-4}$（Ωcm）$^{-1}$ のオーダを、また暗伝導度は $10^{-10}$（Ωcm）$^{-1}$ のオーダを期待することができる。

基板の温度を250℃より200℃、150℃と下げると、約1／3ずつその伝導度は低くなった。

これらの酸素、炭素濃度とするには、シラン中

の酸素（水）を0.03PPM 以下にすることがきわめて重要であり、特に精製を上記室温ではなく、0～-30℃とすると、酸素不純物濃度は0.01PPM、0.003PPMにまで下げることができる。また、排気系をクライオポンプ引きとすることにより反応炉内の残存水を0.1PPM以下（$10^{-8}$ torr以下の到達真空度とする）とし、さらに油の逆拡散を防いだ。

その結果、C＝Hは0.1PPM以下にまで下げることができた。さらに出発シラン（原シランともいう）として液化・気化の物理精製したシランを用いると、質量分析器にてまったく測定不可能である。また形成された半導体層中の酸素、炭素濃度も、それぞれ $5 \times 10^{18}$、$4 \times 10^{17}$ cm$^{-3}$ 以下となり、SIMSの検出限界を越えることができた。もちろん以上のごとき高純度とするには、第1図に示された反応系においても、その反応炉を含む全体のリーク量は $1 \times 10^{-9}$ cc/sec 以下、好ましくは $1 \times 10^{-11}$ cc/sec 以下とすることが重要であり、ジョイント等の工夫も重要であることを付記する。

第4図は第1図の製造装置を用いて形成したも

ので、図面（A）はガラス基板（32）上に透明導電膜（33）、さらにP型炭化硅素（SiₓC₁₋ₓ 0＜x＜1）（例えばx＝0.8）またはP型硅素半導体（34）により100Åの厚さに形成した。さらにこの後この反応系をクライオポンプ（45）にて十分（$10^{-8}$ torr以下）真空引きをした後、精製したシランにより真性半導体用を0.5μの厚さに（31）として形成した。さらに再び真空引きをしてN型半導体用（35）をシランにメタンを混入してSiₓC₁₋ₓ x＝0.9とし、さらにフォスヒンを1％の濃度に混入して200Åの厚さに形成した。この後反射性電極例えば公知の銀またはアルミニューム（36）を真空蒸着して設けたものである。

高周波出力は5W、基板温度200℃とした。すると変換効率10.3％を得ることができた。

このガラス基板の特性をさらに改良するため、第4図（B）の構造のPIN接合型光電変換装置を作製した。

図面において、ステンレス基板（32）上にP型半導体用（34）、I型半導体用（33）、N型半導体用

造を有する多結晶半導体□ (35) を第1図の法座により、それぞれ200□□,0.5μ,150人の厚さに形成した。さらに透明導電膜 (43) をITO (酸化インジューム (酸化スズ 0 ～10%)) を真空蒸着し、アルミニュームの補助電極 (36) を設けた。

以上の第4図 (B) の構造において、真性半導体層に混入した酸素濃度をパラメータとしたその光電変換装置の変換効率特性を第5図に示す。

酸素濃度が5×10□ cm□ 以下特に1×10□ cm□ 以下になると、その変換効率 (49) はAM1 にて1cm□の面積にて12%を越えることができた。またその曲線因子 (48) も0.7 を越え、また特に短絡電流 (47) も最高20mA/cm□を得ることができるようになった。開放電圧は0.86～0.93V であった。やはり酸素濃度が小さくなり、シリコンをよりシリコンらしく作ることにより大きな特性向上が見られた。

第4図 (B) の実施例において、N型半導体層を繊維構造を有する多結晶半導体とし、それを200～250 での低温で作ることに関しては、本発明人

の出願になる特□□57—087801 (57.5.24 ) に示されている。

第6図、第7図は光電変換装置の信頼性を考慮した時にきわめて重要な信頼性特性を評価したものである。

図面は定エネルギ分光特性の測定の際、試料に加えるフォトン数を1×10□ /cmとした曲線 (50) を示す。縦軸は最大点を「1」に規格化量子効率 (効率) を示した。この装置にAM1 (100mW /cm) の光を2時間照射する。その後の光感特性が曲線 (51) のごとく変化し、350 ～500nm の光に対しその特性がきわめて劣化・低化してしまうことがわかった。これを150 で2時間色アニール処理を加えると、曲線 (52) となり、特性は350 ～500nm の短波長光では曲線 (50) に回復をし、また600～800nm の長波長光は回復しない。このことよりかかる光照射―色アニールの処理にて劣化しない即ちステブラ・ロンスキ効果のない高信頼性の光電変換装置が求められていた。

第7図は、I型半導体中の平均酸素濃度が5×

10□ cm□ の場合の光電変換装置の特性を示す。

第6図に示す曲線 (50) に対応して光照射 (AM1 ) を2時間行うとかえって特性が向上ぎみの曲線 (51) が得られた。さらに色アニールを行うと曲線 (52) がわずかに変化したにすぎなかった。

このことにより、I型半導体層中の不純物としての酸素の濃度がきわめて特性安定 (劣化防止) 化に重要であることが判明した。加えてその酸素濃度は少なくとも5×10□ cm□ においてきわめて劣化が少ないことが判明した。さらにこの光照射効果 (ステブラ・ロンスキ効果) はその酸素濃度をさらに少なくすることにより、より高信頼性を得ることができた。加えて第5図より明らかなごとく、変換効率 (曲線 (49) ) が向上する。これはI型半導体層の酸素の不対結合手による再結合中心が減少し、ホールの拡散長が大きくなり、空乏層の巾も酸素濃度が1×10□ cm□ では0.1 μしかないものが、5×10□ cm□ またはそれ以下では0.4 μ以上になり最も好ましくはI型半導体の厚さ全体にわたる場合、全くの劣化が示されない光

電変換装置を作ることができる。

以上のごとく、本発明は酸素、炭素濃度特に不純物としての酸素を少なくしていけばいくほど光電変換装置として変換効率が向上し、かつ信頼性も向上することを見いだし、その実用的な酸素不純物が5×10□ cm□ 以下好ましくは1×10□ cm□ 以下であることを見いだしたものである。

以上の説明において、PIN 接合を1接合を有する光電変換装置を示したが、これを重ねてPINPIN・・・PIN 接合と少なくとも2接合とせしめることも本発明の応用として重要であり、またこれらを絶縁表面を有する基板上に集積化してもよい

また、これまでの説明においては建化物気体としてシラン特にモノシランを示した。しかしジシラン等のポリシランに対しても本発明は有効であり、建化物気体を物理膜製することはその分子径が大きいことによりそれらを適用することが可能である。また、建素の弗化物例えばSIF に関しても同様にその分子径が5 Aと大きいため、有効で □。またゲルマニュームに関しては、ゲルマ

ン（GeH₄）を用い、非単結晶半導体としてSixGo₁₋ₓ
（0 ≤ x ≤ 1）またはGeによるPIN 接合が有する
I型半導体層に用いることも可能である。

以上の説明においては、PIN 接合を1つ有する
光電変換装置を主として説明をした。しかし半導
体層がNIまたはPI接合を少なくとも1つ有する即
ちN（ソースまたはドレイン）I（チャネル形成
領域）N（ドレインまたはソース）、PIP 接合を有
する絶縁ゲイト型電界効果半導体装置、またはNI
PIN,PINIP 接合を有するトランジスタに対しても
本発明はきわめて有効である。

4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の半導体装置作製用のプラズマ
気相反応炉の概要を示す。

第2図は本発明で得られた特性および従来の真
性半導体の電気特性を示す。

第3図は本発明の反応性気体相製方法によって
得られた電気特性の変化を示す。
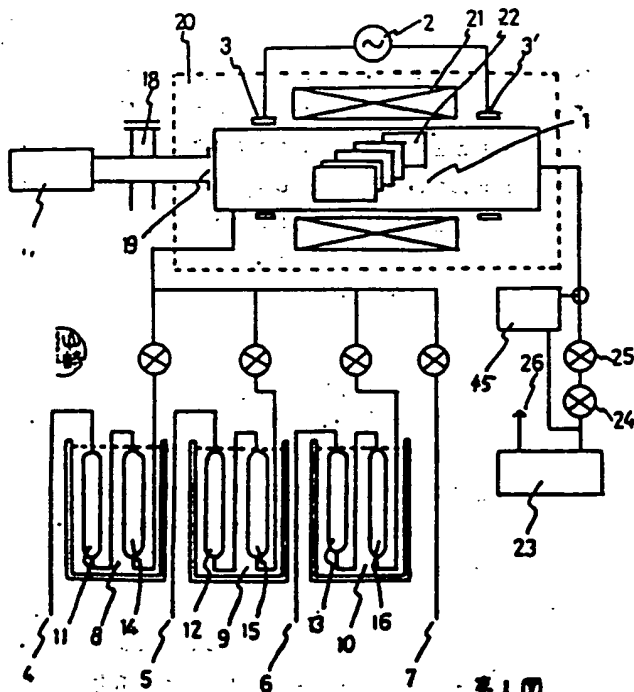
第4図は本発明の光電変換装置を示す。

第5図は第4図（B）によって得られた光電変

換装置の諸特性を示す。

第6図は従来の光電変換装置の定エネルギ分光
特性を示す。

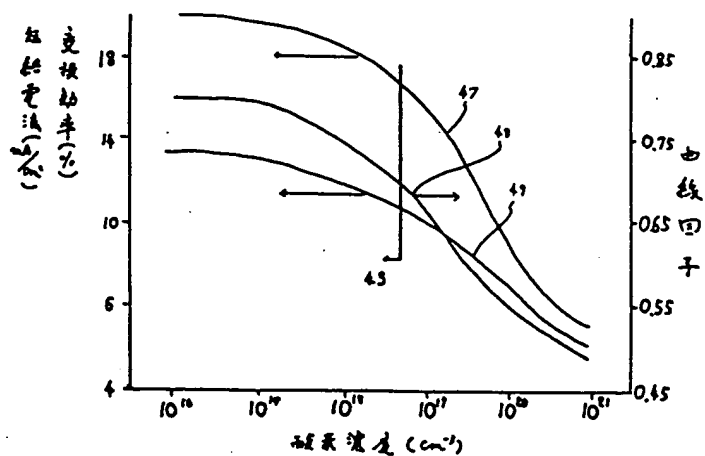第7図は本発明の光電変換装置の定エネルギ分
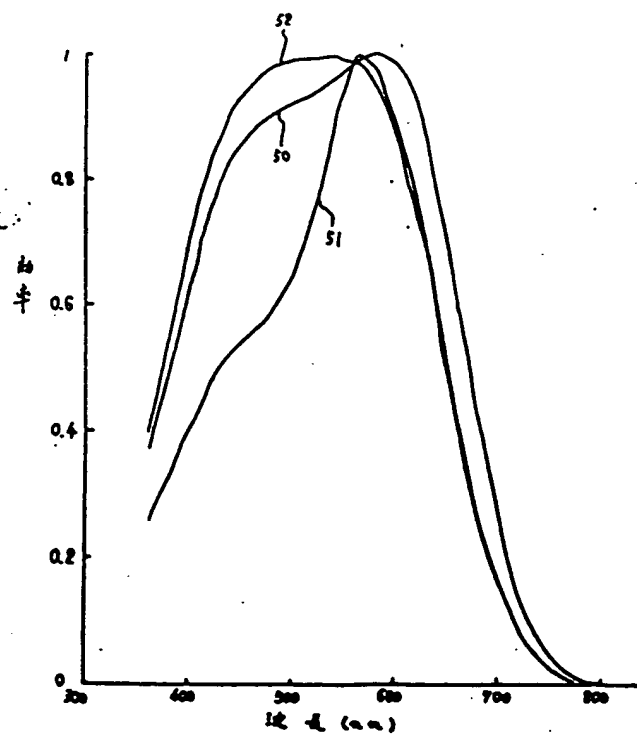光特性を示す。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者　山　崎　舜　平



第1図



第2図

第3図

第5図

第6図

第7図